

ОБ УПРУГИХ СВОЙСТВАХ КЕРАМИКИ МЕТАНИОБАТА ЛИТИЯ

А. В. Турик, В. А. Чернышков, Л. А. Резниченко, Г. И. Хасабова, А. И. Чернобабов

В этой работе мы продолжаем исследование физических свойств сегнетокерамики метаниобата лития LiNbO_3 , начатое ранее в работах [1, 2], где были исследованы ее диэлектрические и пьезоэлектрические свойства. Керамика LiNbO_3 изготовлялась в виде крупногабаритных блоков по методике, описанной в [2]. Образцы для измерений представляли собой поляризованные диски диаметром 10 мм и толщиной 1 мм. Скорости продольного звука v_R^E и v_3^D , по которым рассчитывалась упругая податливость s_{11}^E и модуль упругости c_{33}^D , измерялись стандартным методом по резонансной частоте радиальных и антирезонансной частоте толщинных колебаний диска соответственно.

Сводка измеренных (средних для 4—6 образцов) и рассчитанных по методу Марутакэ [3, 4] по константам однодоменных кристаллов LiNbO_3 [5] констант керамики приведена в таблице (при расчетах по Марутакэ плотность керамики считалась равной рентгеновской плотности $\rho = 4.63 \cdot 10^3$ кг/м³). Для различных образцов как особо чистой, так и легированной небольшим (до 1 мол.%) количеством ионов меди и титана керамики наблюдался значительный (до 30—40 %) разброс упругих констант при практически неизменных диэлектрических проницаемостях ϵ .

Плотность ρ , скорости продольных акустических волн v_R^E и v_3^D , упругая податливость s_{11}^E , модуль упругости c_{33}^D , диэлектрические проницаемости $\epsilon_{33}^e/\epsilon_0$ механически свободных и $\epsilon_{33}^z/\epsilon_0$ зажатых образцов поляризованной керамики LiNbO_3 при 25 °С

Керамика	$\rho \cdot 10^{-3}$, кг/м ³	v_R^E , м/с	v_3^D , м/с	$s_{11}^E \cdot 10^{12}$, м ² /Н	$c_{33}^D \cdot 10^{-11}$, Н/м ²	$\epsilon_{33}^e/\epsilon_0$	$\epsilon_{33}^z/\epsilon_0$
LiNbO_3 (особо чистая)	4.38	4500	4760	11.7	0.99	47.0	40.0
LiNbO_3 (легированная)	4.56	4900	5100	9.40	1.19	53.3	48.5
Теоретические величины	4.63	6440	7000	5.51	2.27	50.4	45.5

Как видно из таблицы, для керамики LiNbO_3 характерно большое различие экспериментальных и рассчитанных теоретически упругих констант s_{11} и c_{33} , причем экспериментальные величины s_{11} значительно больше, а c_{33} значительно меньше теоретических. Такая ситуация характерна и для керамики BaTiO_3 [4], однако в отличие от BaTiO_3 , где экспериментальные величины диэлектрических проницаемостей также больше теоретических, в керамике LiNbO_3 соответствующие ϵ^e практически одинаковы (некоторое различие обусловлено неполной поляризацией керамики LiNbO_3 [2]).

В основе столь необычного поведения упругих констант керамики LiNbO_3 могут лежать два механизма.

1. Имеется вклад в упругие постоянные за счет обратимых переориентацией механических (не 180°-ных) двойников, возникновение которых может быть связано с одним из многочисленных низкотемпературных фазовых переходов, наблюдающихся в LiNbO_3 [6]. Такой вклад должен значительно уменьшаться и даже полностью прекращаться при приложении к образцу достаточно сильных механических напряжений, сопряженных с соответствующей модой колебаний (например, радиальное сжатие образца при измерении s_{11}^E). Однако измерения, выполненные с использованием держателя образца специальной конструкции, позволявшей нагружать образец радиальным напряжением $\sigma \sim 10^7$ Н/м², не выявили практически никаких изменений s_{11}^E в зависимости от σ , в связи с чем ориентационный механизм увеличения s_{11}^E (уменьшения c_{33}^D) представляется маловероятным.

2. Вклад в упругие константы связан с неполным упорядочением ионов Li^+ в составляющих керамику LiNbO_3 кристаллитах. Поскольку, по нашему мнению, этот механизм явля-

ется наиболее вероятной причиной аномально больших значений измеренных упругих податливостей керамики, то рассмотрим его более подробно.

Согласно [7], расположение ионов Li^+ в параэлектрической фазе кристаллов LiTaO_3 и LiNbO_3 является неупорядоченным. Ионы Li^+ имеют в направлении оси c симметричный двухминимумный одночастичный потенциал и с равной вероятностью расположены в позициях, удаленных на расстояния $\pm(0.04-0.05)$ нм от centrosимметричной позиции в центре общей грани двух кислородных октаэдров. Переход в сегнетоэлектрическую фазу $R3c$ (температура Кюри LiNbO_3 $T_c=1210$ °C), обусловленный смещением тяжелых ионов Nb (Ta) и O, сопровождается упорядочением ионов Li^+ .

Можно полагать, что в отличие от монокристаллов LiNbO_3 , где упорядочение ионов Li^+ в сегнетоэлектрической фазе при $T \ll T_c$ является полным, а одночастичный потенциал Li^+ одноминимумным, для кристаллитов керамики характерна некоторая неупорядоченность, т. е. для части ионов Li^+ сохраняется двухминимумный асимметричный (вследствие действия внутреннего поля спонтанной поляризации) одночастичный потенциал. Это может быть следствием упругой реакции матрицы, в которой происходит возникновение и анизотропный рост кристаллитов сегнетоэлектрической фазы при парасегнетоэлектрическом фазовом переходе и последующем охлаждении керамики LiNbO_3 до комнатной температуры. Очевидно, такая реакция сводится главным образом к одноосному сжатию кристаллита вдоль оси c и двuosному растяжению в перпендикулярных c -оси направлениях, что ведет к увеличению упругой энергии системы кристаллит—матрица [8].

Одним из способов уменьшения упругой энергии является неполное упорядочение в расположении ионов Li^+ : в кристаллитах, где ионы Li^+ смещены в направлении, противоположном направлению спонтанной поляризации P_s , величины P_s и спонтанной электроотрицности $\xi_s \sim P_s^2$ уменьшаются, т. е. частично устраняется причина, приводящая к упругому взаимодействию кристаллитов с матрицей. С другой стороны, взаимодействие иона Li^+ , находящегося в одном из двух асимметричных минимумов потенциала, с окружающей решеткой приводит к возникновению упругого дипольного момента подобно тому, как это имеет место в кристаллах $(\text{K}, \text{Li})\text{TaO}_3$ и $(\text{K}, \text{Nb})\text{O}_3$ [9]. Ввиду асимметричного расположения потенциальных минимумов (различной глубины и различных расстояний от центра общей грани соседних кислородных октаэдров) переброс иона Li^+ из одного минимума в другой будет сопровождаться изменением направления как электрического, так и упругого дипольного момента.

Переориентация упругих дипольных моментов периодически изменяющимися механическими напряжениями распространяющейся акустической волны, сопровождающаяся перераспределением ионов Li^+ между локальными минимумами одночастичного потенциала, и является причиной дополнительного вклада в механические деформации и упругие податливости керамики. Разумеется, присутствующие в акустической волне малые (10^2-10^3 Па) механические напряжения не могут сами по себе вызывать перебросы ионов Li^+ между локальными минимумами одночастичного потенциала. Роль механических напряжений волны сводится к изменению относительной глубины минимумов, соответствующих различным направлениям упругого дипольного момента. Степень же заселенности минимумов изменяется в результате релаксационного процесса, осуществляемого путем термостимулированных перебросов ионов Li^+ , как это описано для кристаллов $(\text{K}, \text{Li})\text{TaO}_3$ [10].

Таким образом, у сегнетоэлектрических кристаллов с многоминимумным одночастичным потенциалом ионов существует специфический механизм стимулированного механическими напряжениями перераспределения неполностью упорядоченных ионов, приводящий к существенному увеличению упругих податливостей керамики по сравнению со средними податливостями соответствующих кристаллов. Это обстоятельство обуславливает уменьшение скорости распространяющихся в керамике акустических волн по сравнению с теоретически достижимыми скоростями.

Список литературы

- [1] Фесенко Е. Г., Чернышков В. А., Резниченко Л. А. и др. // ЖТФ. 1984. Т. 54. Вып. 2. С. 412—415.
- [2] Резниченко Л. А., Турик А. В., Хасабова Г. И. и др. // ЖТФ. 1986. Т. 56. Вып. 7. С. 1407—1409.
- [3] Marutake M. // J. Phys. Soc. Jap. 1956. Vol. 11. N 8. P. 807—814.
- [4] Турик А. В., Чернобабов А. И. // ЖТФ. 1977. Т. 47. Вып. 9. С. 1944—1948.
- [5] Даньков И. А., Токарев Е. Ф., Кудряшов Г. С. и др. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1983. Т. 19. № 7. С. 1165—1171.

- [6] Исмаилзаде И. Г., Нестеренко В. И., Миришлы Ф. А. // Кристаллография. 1968. Т. 13. № 1. С. 33—37.
- [7] Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. М.: Мир, 198 . 736 с.
- [8] Турик А. В., Чернобабов А. И., Тополов В. Ю. // ФТТ. 1983. Т. 25. Вып. 9. С. 2839—2841.
- [9] Печеный А. П., Антимирова Т. В., Глинчук М. Д. и др. // ФТТ. 1988. Т. 30. Вып. 11. С. 3286—3293.
- [10] Van der Klink J. J., Rytz D., Borsa F. et al. // Phys. Rev. B. 1983. Vol. 27. N 1. P. 89—101.

Ростовский-на-Дону государственный университет
Научно-исследовательский
институт физики

Поступило в Редакцию
15 июля 1988 г.
В окончательной редакции
16 февраля 1989 г.

СТАТИСТИКА АВТОЭЛЕКТРОННОЙ ЭМИССИИ ВОЛЬФРАМА В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ ПЛОТНОСТЕЙ ТОКА

В. И. Маслов, Г. Н. Фурсей, А. В. Кочерыженков

В ряде работ высказываются теоретические соображения и получены косвенные экспериментальные данные, указывающие на возможность многочастичного туннелирования при автоэлектронной эмиссии (АЭ) [1, 2]. В работе [2] эти представления привлечены для объяснения аномалий высокоэнергетических хвостов при энергетическом распределении. Гадауком и Пламмером предложена качественная теоретическая модель, основанная на обменном взаимодействии, приводящем к парному туннелированию электронов в вакуум. Многоэлектронное рассмотрение для описания эмиссионного процесса является сложным, но актуальным делом, поскольку вопрос о многочастичном туннелировании является одним из принципиальных моментов. Получение информации об этих эффектах весьма заманчиво: кроме расширения знаний об энергетической структуре, принципиально возможно исследование корреляционных эффектов, содержащих сведения об электрон-электронном и электрон-фононном взаимодействиях. Так, можно было бы экспериментально оценить времена жизни квазичастиц в твердом теле.

Измерение статистики элементарных актов является прямым методом наблюдения таких многочастичных эффектов. Методика, развитая в последние годы, базируется на регистрации слабых электронных потоков ($1-10^3$ e/c) с применением полупроводниковых детекторов [3]. В работах [3, 4] разработана корректная методика исследования численности элементарного акта АЭ и было установлено, что статистика АЭ атомарно-чистого вольфрама в различных кристаллографических направлениях и в температурном интервале 77 . . . 1000 К имеет одноэлектронный характер на 99.9 %. По указанной выше причине измерения в этих и других работах проводились при плотностях тока до 10^{-4} А/см². В то же время, как следует из теории, вероятность многочастичного туннелирования существенно зависит от прозрачности барьера (для пар — квадратично). Измерение статистики АЭ при больших плотностях тока, соответствующих высокой прозрачности потенциального барьера, наталкивается на принципиальное затруднение, связанное с наложением рабочих импульсов в спектрометрическом тракте.

Простой способ уменьшения загрузки детектора, а именно уменьшение диаметра зондирующей диафрагмы, нецелесообразен, так как он может привести к частичной потере информации о корреляционных эффектах, имеющих размерный характер. Дело в том, что если два электрона туннелируют из одной точки эмиттирующей поверхности, то на анод они могут прийти в точках, расположенных в «круге рассеяния». Диаметр круга рассеяния определяется величинами тангенциальных компонент начальных скоростей электронов, а также дифракцией электронных волн [5].

Известные способы, такие как режектирование наложений с помощью электронных схем или вычислительные методы обработки искаженных спектров, не позволяют значительно продвинуться по динамическому диапазону плотности тока [6, 7]. Нами был разрабо-